

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-160236

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/023

C08K 5/28

C08L 65/00

C09D165/00

(21)Application number : 07-324287

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 13.12.1995

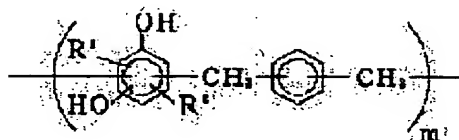
(72)Inventor : KARASAWA AKIO
TAKUMA HIROSUKE
URAGAMI TATSUNOBU

(54) RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST

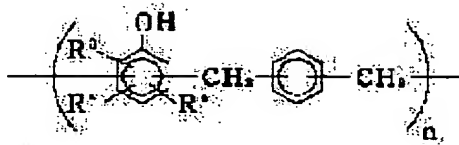
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin compsn. having high resolution and high sensitivity required in producing an integrated circuit by incorporating at least one kind of resin having specified repeating units into an alkali-soluble resin.

SOLUTION: This resin compsn. contains an alkali-soluble resin contg. 1-100wt.% at least one kind of resin having repeating units represented by formula I or formulae I, II and a 1,2-quinonediazido compd. as a photosensitive agent. In the formulae I, II, each of R¹-R⁵ is optionally substd. alkyl, optionally substd. alkoxy, cycloalkyl, halogen or H and each of (m) and (n) is an integer of 1-100.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-160236

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/023	5 1 1		G 0 3 F 7/023	5 1 1
C 0 8 K 5/28			C 0 8 K 5/28	
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y
C 0 9 D 165/00	P K T		C 0 9 D 165/00	P K T

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-324287

(22) 出願日 平成7年(1995)12月13日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 唐澤 昭夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 詫摩 啓輔

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 浦上 達宜

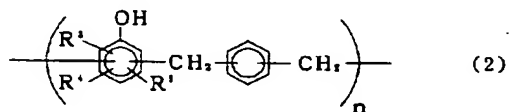
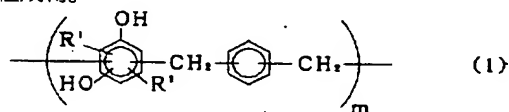
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用樹脂組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂および感光剤を含むフォトレジスト用樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が一般式(1)、または一般式(1)および一般式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂の少なくとも1種を含有することを特徴とするフォトレジスト用樹脂組成物。

用いられる高解像度を有する微細加工用のフォトレジスト用組成物を提供する。



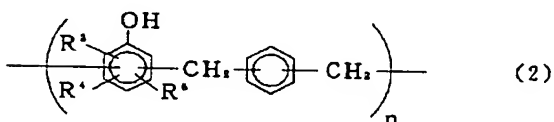
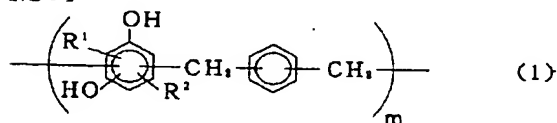
(式中、R¹ ~ R⁵ はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン原子もしくは水素原子を表し、m、n は各々1~100の整数を表す)

【効果】 ICやLSI等の半導体デバイス製造工程に

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂および感光剤を含むフォトレジスト用樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が一般式（１）（化１）、または一般式（１）および一般式（２）（化１）で表される繰り返し単位を有する樹脂の少なくとも１種を含有することを特徴とするフォトレジスト用樹脂組成物。

【化 1】



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン原子もしくは水素原子を表し、 m, n は各々 1～100 の整数を表す）

【請求項 2】 感光剤として 1, 2-キノンジアジド化合物を用いる請求項 1 記載のフォトレジスト用樹脂組成物。

【請求項 3】 アルカリ可溶性樹脂が、一般式（１）または一般式（１）および一般式（２）で表される繰り返し単位を有する樹脂の少なくとも１種を 1～100 重量％含有するものである請求項 1 または 2 記載のフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC や LSI 等の半導体デバイス製造工程に用いられる高い解像度を有する微細加工用フォトレジスト用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フォトレジスト用アルカリ可溶性樹脂としては、フェノールあるいはクレゾールノボラック樹脂が一般的に使用されており、キノンジアジドスルホン酸エステルとノボラック樹脂からなる組成物は、300～500 nm の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生ずることにより、アルカリ不溶の状態からアルカリ可溶性になることを利用してポジ型レジストとして用いられる。このポジ型レジストはネガ型レジストに比べ解像度が著しく優れているという特徴を有し、IC や LSI などの集積回路の作製に利用されている。近年、集積回路においては、高集積化に伴う微細化が進み、現在サブミクロンのパターン形成が要求されている。その結果、ポジ型レジストについてもより優れた解像度が求められるようになった。しかし、キノンジア

ジドスルホン酸エステルとノボラック樹脂からなるレジスト材料においては、従来からある材料の組み合わせでは、解像度の向上には限界があった。例えば、解像度を向上させるには、キノンジアジド化合物の量を増やすことが考えられる。ところが、キノンジアジド化合物の量を増やすことは、感度の低下や現像残渣の増加といった重大な欠点がある。従って、解像度の向上には限度があり、フェノール或いはクレゾールノボラック樹脂に換わるベース樹脂が求められている。

【0003】また、添加剤として、レジスト組成物に特定の化合物を配合することにより、レジストの感度や現像性を改善することも試みられている。例えば、特開昭 61-141441 にはトリヒドロキシベンゾフェノンを含有するポジ型組成物が開示されている。このトリヒドロキシベンゾフェノンを含有するポジ型フォトレジストでは感度および現像性が改善されるが、トリヒドロキシベンゾフェノンの添加により耐熱性が悪化するという問題があった。また、特開昭 64-44439、特開平 1-177032、特開平 1-280748、特開平 2-10350 には、トリヒドロキシベンゾフェノン以外の芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加することにより、耐熱性を悪化させないで高感度化する工夫が示されているが、現像性の改良については必ずしも十分とはいえない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高集積回路製造時に要求される高解像度、高感度なフォトレジスト用組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、ある種の樹脂をアルカリ可溶性樹脂とすることにより、高集積回路製造時に要求される高解像度、高感度なフォトレジスト用樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、

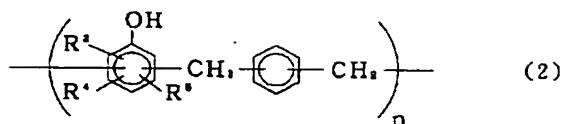
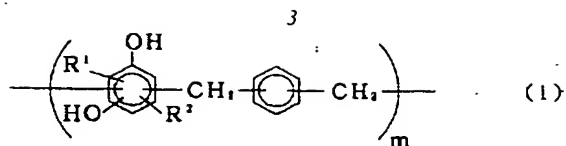
①アルカリ可溶性樹脂および感光剤を含むフォトレジスト用樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が一般式（１）（化 2）、または一般式（１）および一般式（２）（化 2）で表される繰り返し単位を有する樹脂の少なくとも１種を含有することを特徴とするフォトレジスト用樹脂組成物、

②感光剤として 1, 2-キノンジアジド化合物を用いる前記①のフォトレジスト用樹脂組成物、

③アルカリ可溶性樹脂が、一般式（１）で表される樹脂の少なくとも１種を 1～100 重量％含有するものである前記①または②のフォトレジスト用樹脂組成物に関するものである。

【0006】

【化 2】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン原子もしくは水素原子を表し、 m, n は各々1~100の整数を表す)

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂として、一般式(1)、または一般式(1)および一般式(2)で表される繰返し単位を有する樹脂の少なくとも1種を含有することを特徴とする樹脂組成物である。本発明で用いる一般式

(1)および一般式(2)で表される繰返し単位を有する樹脂は、1~100の任意の整数 n, m の一般式

(1)および一般式(2)の繰返し単位をもつ共重合体であり、一般式(3)(化3)で表される化合物および一般式(4)(化3)で表される化合物と、一般式

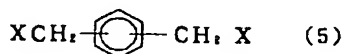
(5)(化3)で表されるキシリレン誘導体とを、〔化合物(3)のモル数+化合物(4)のモル数〕/化合物(5)のモル数=1~10比で、かつ、化合物(4)のモル数/化合物(3)のモル数=0.1~100、好ましくは1~10の比で反応させることにより得られる。

また、本発明で用いる一般式(1)で表される繰返し単位を有する樹脂は、一般式(3)の化合物と一般式

(5)のキシリレン誘導体とを、化合物(3)のモル数/化合物(5)のモル数=1~10比で反応させることにより得られる。

【0008】

【化3】



(上式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基もしくはハロゲン原子を表し、 X は水酸基、

炭素数1~4のアルコキシ基またはハロゲン原子を表す)

【0009】一般式(3)で表される化合物の例としては、レゾルシン、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2-エチルレゾルシノール、5-エチルレゾルシノール、2-プロピルレゾルシノール、5-プロピルレゾルシノール、カテコール、2-メチルカテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、ハイドロキノ、2-メチルハイドロキノ、2,5-ジメチルハイドロキノ、2-メトキシレゾルシノール、5-メトキシレゾルシノール、2-エトキシレゾルシノール、5-エトキシレゾルシノール、2-メトキシカテコール、3-メトキシカテコール、4-メトキシカテコール、クロロカテコール、プロモカテコール、クロレゾルシノール、プロモレゾルシノール等が挙げられる。

【0010】一般式(4)で表される化合物の例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-プロピルフェノール、*m*-プロピルフェノール、*p*-プロピルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-オクチルフェノール、*m*-オクチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*o*-*t*-オクチルフェノール、*m*-*t*-オクチルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、*o*-エトキシフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*o*-プロポキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール等が挙げられる。

【0011】一般式(5)で表されるキシリレン誘導体としては、 α, α' -ジヒドロキシ-*o*-キシレン、 α, α' -ジヒドロキシ-*m*-キシレン、 α, α' -ジヒドロキシ-*p*-キシレン、 α, α' -ジメトキシ-*m*-キシレン、 α, α' -ジメトキシ-*p*-キシレン、 α, α' -ジエトキシ-*o*-キシレン、 α, α' -ジエトキシ-*p*-キシレン、 α, α' -ジエトキシ-*m*-キシレン、 α, α' -ジイソプロポキシ-*o*-キシレン、 α, α' -ジイソプロポキシ-*m*-キシレン、 α, α' -ジイソプロポキシ-*p*-キシレン、 α, α' -*n*-プロポキシ-*p*-キシレン、 α, α' -*n*-ブトキシ-*m*-キシレン、 α, α' -*n*-ブトキシ-*p*-キシレン、 α, α' -*sec*-ブトキシ-*p*-キシレン、 α, α' -ジイソブチル-*p*-キシレン、 α, α' -ジクロロ-*o*-キシレン、 α, α' -ジクロロ-*m*-キシレン、 α, α' -ジクロロ-*p*-キシレン、

5

α 、 α' -ジブロモ- o -キシレン、 α 、 α' -ジブロモ- m -キシレン、 α 、 α' -ジブロモ- p -キシレン、 α 、 α' -ジフルオロ- o -キシレン、 α 、 α' -ジフルオロ- m -キシレン、 α 、 α' -ジフルオロ- p -キシレン、 α 、 α' -ジヨード- o -キシレン、 α 、 α' -ジヨード- m -キシレン、 α 、 α' -ジヨード- p -キシレン等が挙げられ、好ましい化合物としては、 α 、 α' -ジヒドロキシ- p -キシレン、 α 、 α' -ジクロロ- p -キシレン、 α 、 α' -ジメトキシ- p -キシレン、 α 、 α' -ジヒドロキシ- m -キシレン、 α 、 α' -ジクロロ- m -キシレン、 α 、 α' -ジメトキシ- m -キシレン等が挙げられる。

【0012】本反応は無触媒で、または酸触媒の存在下で行われる。反応温度は50~250℃で、反応時間は1~20時間である。酸触媒としては、無機及び有機の酸が挙げられ、無機の酸としては塩酸、磷酸、硫酸等の鉱酸、塩化亜鉛、塩化第二錫、塩化第二鉄等のフリーデルクラフツ型触媒、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸及び p -トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸が挙げられる。触媒は単独で使用しても良いし、併用しても良い。触媒の使用量は、一般式(3)のフェノール類、一般式(4)のフェノール類及び一般式(5)のキシレン誘導体の全重量の約0.01~15重量%である。

【0013】また、本発明の反応では溶媒を使用してもよい。溶媒としては、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジブロピレンジメチルエーテル等のエーテル類、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫溶媒、 N,N -ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等の含窒素溶媒が挙げられる。

【0014】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物について以下に記載する。フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂、感光剤、溶剤からなる組成物であり、さらに必要に応じて、付加物として少量の樹脂や染料、感度調整剤等を含んでもよい。本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂として、一般式(1)、または一般式(1)および一般式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂(以下、本発明の樹脂という)の少なくとも1種を含むことを特徴とするものであり、さらにその他のアルカリ可溶性樹脂を含んでもよい。本発明の樹脂の全アルカリ可溶性樹脂中に占める割合は、0.1~100重量%であり、好ましくは0.5~50重量%であり、さらに好ましくは、1~30重量%である。

【0015】本発明で用いられるその他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック、クレゾールノボラック、ナフトールノボラック等のフェノールおよびノ

6

またはナフトール類とアルデヒド類を縮合して得られる所謂ノボラック樹脂、フェノール類またはノおよびナフトール類とジシクロペンタジエンとの共重合樹脂、ポリヒドロキシルスチレンおよびその水素化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0016】本発明で用いられる感光剤としては、通常感光剤として知られているもの(例えば、キノンジアジド化合物、ジアゾニウム塩類、ニトロベンジルコーレイト等)が使用できるが、1,2-キノンジアジド化合物が好ましい。1,2-キノンジアジド化合物を用いる場合、その添加量は、組成物中の全固形物中に占める割合が10~50重量%の範囲であることが好ましい。また、固形物濃度は20~40重量%になるようにするのが好ましい。

【0017】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物で用いられる溶剤は、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発して均一で平滑な塗膜を与えるものがよい。このような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、プロピレングリコール、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、ビルビン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン等が挙げられる。溶媒としては単独で使用しても良いし、併用してもよい。

【0018】次に、本発明のフォトレジスト用樹脂組成物の使用法について説明する。調製された本発明のフォトレジスト用樹脂組成物はフィルターで濾過することにより不溶解物を除去することが好ましい。これをシリコンウエハー等の基板上に回転塗布機を用いて塗布する。次いで、このシリコンウエハーを50~150℃で30~180秒間ベークする。ついでフォトマスクを介してこのウエハーに露光機を用いて、露光し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、 n -プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を濃度が通常1~10重量%、好ましくは2~5重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液で現像することによりパターンを得ること

ができる。この際に使用される放射線としては、i線等の紫外線が好ましいが、組成物の特性等に応じて、各種の放射線を選択して用いることができる。

【0019】なお、1, 2-キノンジアジド化合物、すなわち、キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、フェノール類化合物から誘導されるものであればいずれでも良い。たとえば、ハイドロキノン、レゾルシン、フロログルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 3', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、没食子酸アルキルエステル、2, 2-ビス〔(ポリ)ヒドロキシフェニル〕アルカン類、2-(3-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス〔(ポリ)ヒドロキシフェニル〕アルカン類、オキシフラバン類等の1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル類が例示される。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何等制限されるものではない。

合成例1

温度計、攪拌機を装着した反応装置に、フェノール72.5部、レゾルシン26.0部を装入し、60℃に昇温した。同温度で α 、 α' -ジクロロ-p-キシレン43.8部を装入し、同温度で12時間加熱攪拌した。次いで、150℃まで昇温し、さらに3時間加熱攪拌した。反応終了後、ポンプで7mmHgに減圧し175～180℃で未反応のフェノールおよびレゾルシンを回収した。得られた樹脂の数平均分子量は964であり、水酸基価は117g/eqであった。

【0021】合成例2

温度計、攪拌機を装着した反応装置に、フェノール125.2部、レゾルシン46.2部を装入し、60℃に昇温した。同温度で α 、 α' -ジクロロ-p-キシレン87.6部を装入し、同温度で18時間加熱攪拌した。次いで150℃まで昇温し、同温度でさらに3時間加熱攪拌をおこなった。反応終了後、ポンプで7mmHgに減圧し175～180℃で未反応のフェノールおよびレゾルシンを回収した。得られた樹脂の数平均分子量は1099であり、水酸基価は122g/eqであった。

【0022】合成例3

温度計、攪拌機を装着した反応装置に、フェノール128.7部、レゾルシン47.5部を装入し、60℃に昇温した。同温度で α 、 α' -ジクロロ-p-キシレン10

5.1部を装入し、同温度で13時間加熱攪拌した。反応終了後、ポンプで7mmHgに減圧し175～180℃で未反応のフェノールおよびレゾルシンを回収した。得られた樹脂の数平均分子量は1199であり、水酸基価は123g/eqであった。

【0023】合成例4

温度計、攪拌機を装着した反応装置に、レゾルシン188.6部、ジグライム50部を装入し、100に昇温した。同温度で、 α 、 α' -ジクロロ-p-キシレン50部を装入し、100～110℃で3時間加熱攪拌した。その後、150℃に昇温し、同温度で2時間熟成した。反応終了後、ポンプで1mmHgに減圧し、180～190℃で未反応のレゾルシンおよびジグライムを回収した。得られた樹脂は、59部であり、重量平均分子量は770で、水酸基当量は96g/eqであった。

【0024】合成例5

オートクレープに、m-クレゾール53.0部、2, 3-キシレノール25.4部、37重量%ホルムアルデヒド水溶液51.1部、シュウ酸2水和物4.41部、水58.5部、ジオキサン272部を仕込み、反応温度130℃で8時間加熱攪拌した。反応後、室温まで冷却後、内容物をエバポレーターにより、濃縮し、ノボラック樹脂(Mw=8200)を得た。この樹脂をノボラック樹脂(NA)とする。

【0025】合成例6

オートクレープに、m-クレゾール108.1部、2, 3-キシレノール61.1部、3, 4-キシレノール20.5部、37重量%ホルムアルデヒド水溶液100部、水110部、ジオキサン700部、シュウ酸2水和物8.8部を仕込み、130℃で7時間加熱攪拌を行った以外は、合成例4と同様に処理して、ノボラック樹脂(Mw=8700)を得た。この樹脂をノボラック樹脂(NB)とする。

【0026】合成例7

攪拌機、冷却管および温度計を装着したフラスコにm-クレゾール64.1部、2, 3-キシレノール9.0部、3, 4-キシレノール9.0部、ホルムアルデヒドの40重量%ブタノール溶液50.2部、シュウ酸2水和物0.5部を装入したのち、100℃で2時間加熱攪拌した。その後、180℃/30～50mmHgで揮発分を除去し、室温まで冷却して、ノボラック樹脂(Mw=9200)を得た。この樹脂をノボラック樹脂(NC)とする。

【0027】合成例8

攪拌機、温度計及び還流冷却機を備えたガラス製反応器に1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド59.1部(0.22mol)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン20.2部(0.1mol)をジメチルアセトアミド300部に溶解し、攪拌を行いながら、トリエチルアミン21.2部を30分間で滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。析出物を濾別したのち、得られた濾液に、1%塩酸水溶液250部を滴下し、反応生成物を析出させた。析出物を濾別、水洗後、乾燥した。GPCによる純度は99.5%であっ

た。この感光剤を感光剤(A)とする。

合成例9

1, 3, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン1モルと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド2.5モルを用い、合成例7と同様に合成を行った。GPCによる純度は99.8%であった。この感光剤を感光剤(B)とする。

【0028】合成例10

1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン1モルと1, 2-ナフトキノンジア * 10

表-1

合成例	一般式(3) (モル)	一般式(4) (モル)	一般式(5) (モル)	Mw	OH価
11	レゾルシノール (1.5)	o-クレゾール (8.5)	α, α' -ジクロル-p-キシレン (3.3)	3850	137
12	カテコール (1.5)	↑ (8.5)	↑ (3.3)	3520	139
13	↑ (1.5)	m-クレゾール (8.5)	↑ (4.0)	5820	135
14	レゾルシノール (2.2)	2-メトキシフェノール (7.8)	↑ (3.3)	3650	125
15	ヒドロキノン (2.2)	フェノール (7.8)	α, α' -ジクロル-m-キシレン (2.5)	1850	121
16	↑ (1.5)	↑ (8.5)	α, α' -ジプロモ-p-キシレン (3.3)	3230	131
17	レゾルシノール (0.7)	2,4,6-トリメチルフェノール (9.3)	α, α' -ジクロル-p-キシレン (2.9)	2530	173
18	↑ (0.7)	3-エトキシフェノール (9.3)	α, α' -ジクロル-m-キシレン (2.4)	1230	175
19	カテコール (10)	—	↑ (4.3)	6120	103

【0030】

【表2】

*ジド-4-スルホンクロライド2.5モルを用い、合成例7と同様に合成を行った。GPCによる純度は、99.3%であった。この感光剤を感光剤(C)とする。

合成例11~25

表-1(表1、2)に示す原料と溶媒を使用し、合成例1~4と同様の方法で樹脂を合成した。得られた樹脂の重量平均分子量と水酸基当量を表-1にまとめて示した。

【0029】

【表1】

表-1 (つづき)

合成例	一般式(3) (モル)	一般式(4) (モル)	一般式(5) (モル)	Mw	OH価
20	ヒドロキノン (2.0)	p-t-ブチルフェノール (8.0)	α, α' -ジクロル-p- キシレン (2.4)	1310	145
21	4-メチルレゾルシノール (1.5)	p-シクロヘキシルフェノール (8.5)	α, α' -ジクロル-m- キシレン (4.0)	6100	192
22	4-メチルカテコール (1.0)	—	α, α' -ジヨード-m- キシレン (4.1)	6320	113
23	レゾルシノール (2.0)	p-イソプロピルフェノール (8.0)	α, α' -ジクロル-m- キシレン (2.3)	1250	130
24	↑ (1.0)	—	↑ (4.2)	6830	102
25	カテコール (1.5)	o-クロロフェノール (8.5)	↑ (4.0)	5820	140

実施例1~3

表-1に示した樹脂および感光剤を、エチルセロソルブアセテート48部に溶解した。調製したこの溶液を0.2ミクロンのテフロン性フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した。これを常法によって洗浄したシリコンウエハーに回転塗布機を用いて1.2ミクロンの膜厚に塗布した。次いでこのシリコンウエハーを100℃のホットプレートで60秒間ベークした。次いで、このウエハーに、365nm(i線)の露光波長を有する縮小投影露光機(ニコン製 NSR-17551i7A NA=0.50)を用いて露光した。その後現像することによりポジ型パターンを得た。得られたレジストパターンについて、その評価を行った。結果を表-2(表3)に示した。

比較例

表-2に示す樹脂および感光剤を用いた以外は、実施例1~3と同様にレジストパターンを形成し、その評価を行った。結果を表-2に示した。

【0031】〔レジストの評価法〕

・感度

縮小投影露光機(株)ニコン NSR-17551i7A 開口数=0.50を露光時間を変化させ、波長365nmのi線により露光したのち、2.4重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、ウエハー上にポジ型レジストを形成した。その最適露光時間〔線幅0.35μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の幅に生成する露光時間〕を感度とした。

・解像度

最適露光時間で露光したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を解像度とし、比較例と同等の寸法のものをB、それより小なる寸法のものをAとした。

・フォーカス許容性

線幅0.35μmの1L1Sを走査型電子顕微鏡を用いて観察し、解像されるパターン寸法がマスクの設計寸法の+10%以内であり、かつレジストパターンの現像前の膜の厚さに対する現像後の厚さの割合(残膜率)が90%以上である場合の焦点の振れ幅からフォーカス許容性を評価した。比較例と同等のものをB、それより振れ幅の大きいものをAとした。

【0032】・現像性

走査型電子顕微鏡を用いて、比較例よりスカムや現像残りの少ないものをA、比較例と同等のものをBとした。

・パターン形状

線幅0.35μmの1L1Sの方形状断面の下辺の寸法L1と上辺の寸法L2とを走査型電子顕微鏡を用いて測定し、 $0.85 \leq L2/L1 \leq 1$ であり、かつパターン形状が垂直である場合をAとした。それ以外をBとした。

・耐熱性

レジストパターンを形成したウエハーをオープンで130℃、2分間加熱し、パターン形状が崩れない場合をAとした。崩れる場合をBとした。

【0033】

〔表3〕

13
表-2

14

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
アルカリ可溶性 樹脂 (重量部)	合成例 1 の 樹脂 (2)	合成例 2 の 樹脂 (2)	合成例 3 の 樹脂 (2)	——
	NA (10)	NA (10)	NB (11)	NA (12)
感光成分	A	A	A	A
感度 (msec)	410	405	405	460
解像度	A	A	A	B
フォーカス許容性	A	A	A	B
現像度	A	A	A	B
パターン	A	A	A	B
耐熱性	A	A	A	B

実施例 4～25

*示した。

表-3 (表 5、6) に示すアルカリ可溶性樹脂、感光剤

【0034】

を用い、実施例 1～3 と同様にレジストパターンを形成

【表 4】

し、レジストパターンの評価を行った。結果を表-3 に *

表-3

実施例	アルカリ可溶性樹脂 (重量部)		感光成分	感度 (msec)	解像度	フォーカス 許容性	現像性	パターン	耐熱性
4	合成例 4 の樹脂 (2)	NA (10)	B	405	A	A	A	A	A
5	合成例 11 の樹脂 (1)	NA (11)	A	407	↑	↑	↑	↑	↑
6	合成例 12 の樹脂 (3)	NB (9)	A	401	↑	↑	↑	↑	↑
7	合成例 13 の樹脂 (12)	——	A	410	↑	↑	↑	↑	↑
8	合成例 14 の樹脂 (2)	NB (10)	A	407	↑	↑	↑	↑	↑
9	合成例 15 の樹脂 (1)	NB (11)	B	410	↑	↑	↑	↑	↑
10	合成例 16 の樹脂 (3)	NC (9)	B	415	↑	↑	↑	↑	↑
11	合成例 17 の樹脂 (4)	NC (8)	B	405	↑	↑	↑	↑	↑

【0035】

【表 5】

15
表-3 (つづき)

16

実施例	アルカリ可溶性樹脂 (重量部)		感光成分	感度 (msec)	解像度	フォーカス 許容性	現像性	パターン	耐熱性
12	合成例18の樹脂 (3)	NC (11)	C	403	A	A	A	A	A
13	合成例19の樹脂 (12)	—	A	405	↑	↑	↑	↑	↑
14	合成例20の樹脂 (3)	NA (9)	C	410	↑	↑	↑	↑	↑
15	合成例21の樹脂 (12)	—	A	420	↑	↑	↑	↑	↑
16	合成例22の樹脂 (12)	—	B	405	↑	↑	↑	↑	↑
17	合成例23の樹脂 (6)	NC (6)	C	403	↑	↑	↑	↑	↑
18	合成例24の樹脂 (12)	—	A	410	↑	↑	↑	↑	↑
19	合成例25の樹脂 (12)	—	B	405	↑	↑	↑	↑	↑

表-3 に示すように、フォーカス許容性、感度、解像度、現像性、パターン形状、耐熱性いずれも良好であった。

【発明の効果】本発明のフォトレジスト用組成物は、感度及び解像度に優れており、半導体産業分野に多大な貢献をするものである。

【0036】

THIS PAGE BLANK (USPTO)